



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001097905 A**(43) Date of publication of application: **10.04.01**

(51) Int. Cl.

C07C 29/151
B01J 23/835
C07C 29/152
C07C 29/153
C07C 29/80
C07C 31/04
// C07B 61/00

(21) Application number: **11342317**(22) Date of filing: **01.12.99**

(30) Priority: **07.12.98 JP 10347460**
29.07.99 JP 11215226

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI KAZUTO**
NAGAI HIDEAKI
OZORA HIROYUKI
SEIKI YOSHIO

(54) **METHOD FOR PRODUCING METHANOL**

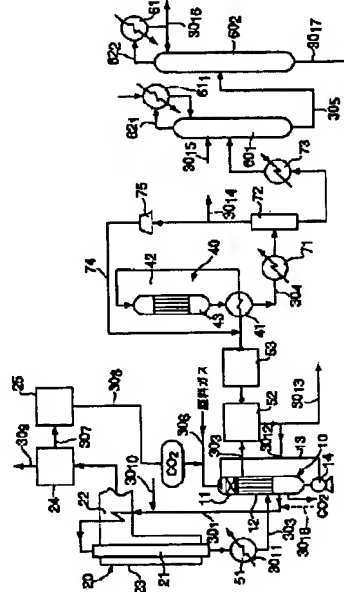
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing methanol capable of increasing production of methanol by effectively using excessive hydrogen in a gas formed in a reformer, capable of reducing discharge of carbon dioxide by effectively utilizing carbon dioxide and capable of decreasing an amount of steam to be fed to the reformer.

SOLUTION: This method for producing methanol comprises a synthesis gas formation process for feeding a raw material gas comprising a hydrocarbon as a main component through a humidifier to the reformer, supplying steam to the humidifier and reacting the hydrocarbon with the steam to form a synthesis gas consisting essentially of hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide, a crude methanol synthesis process for reacting the synthesis gas on a methanol synthesis catalyst to synthesize crude methanol and a distillation process for distilling liquid crude methanol recovered from the synthesis process and separating liquid waste containing a low-boiling organic compound and a

high-boiling organic compound from purified methanol. Carbon dioxide is supplied to at least one channel of a channel at the upstream side of the humidifier and a channel between the humidifier and the reformer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C07C 29/151		C07C 29/151	4H006
B01J 23/835		29/152	4H039
C07C 29/152		29/153	
29/153		29/80	
29/80		31/04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-342317

(22) 出願日 平成11年12月1日 (1999.12.1)

(31) 優先権主張番号 特願平10-347460

(32) 優先日 平成10年12月7日 (1998.12.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-215226

(32) 優先日 平成11年7月29日 (1999.7.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 小林 一登

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72) 発明者 永井 英彰

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

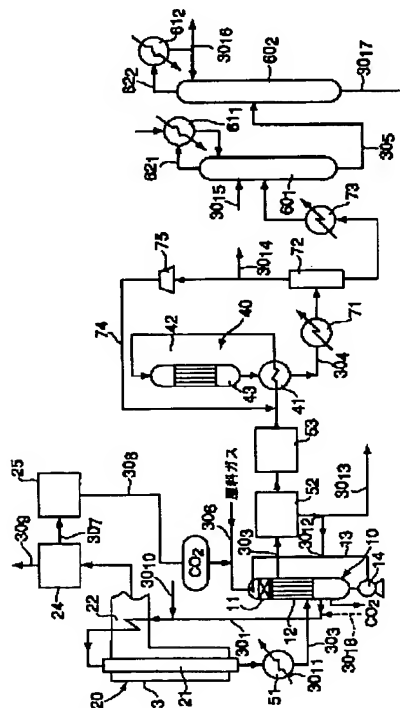
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 改質器で生成されるガス中の過剰な水素を有効に利用してメタノールの増産化、二酸化炭素を有効利用して二酸化炭素の排出の低減化を図り、かつ改質器に供給する水蒸気量を低減できるメタノールの製造方法を提供する。

【解決手段】 改質器に炭化水素を主成分とする原料ガスを加湿器を通して供給するとともに水蒸気を供給し、前記炭化水素と前記水蒸気とを反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを生成する合成ガス生成工程と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを反応させて粗メタノールを合成する粗メタノール合成工程と、前記合成工程から回収された液状の粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを具備し、前記加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に二酸化炭素を供給する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 改質器に炭化水素を主成分とする原料ガスを加湿器を通して供給するとともに水蒸気を供給し、前記炭化水素と前記水蒸気とを反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを生成する合成ガス生成工程と、

メタノール合成触媒上で前記合成ガスを反応させて粗メタノールを合成する粗メタノール合成工程と、前記合成工程から回収された液状の粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを具備し、前記加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に二酸化炭素を供給することを特徴とするメタノールの製造方法。

【請求項 2】 前記加湿器は、第 1 段加湿器と、この第 1 段加湿器の下流側で前記改質器の上流側の間に配置された第 2 段加湿器とからなり、前記第 1 段加湿器の循環水流路に前記蒸留工程で回収した廃水を供給し、前記第 1 段加湿器の上流側の流路に炭化水素を主成分とする原料ガスおよび二酸化炭素を供給することを特徴とする請求項 1 記載のメタノールの製造方法。

【請求項 3】 前記第 1 段、第 2 段の加湿器を接続するための流路および前記第 2 段加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方にさらに二酸化炭素を供給することを特徴とする請求項 2 記載のメタノールの製造方法。

【請求項 4】 前記粗メタノール合成工程は、2 枚の隔離板で上下に合成ガス供給室、冷却媒体流通室およびメタノール含有ガス滞留室の 3 つの室に区画された反応器本体と、前記 2 枚の隔離板を貫通して支持され、外管、中間管および内管を同心円状に配列した三重管とを備え、前記中間管の上端が前記外管の上端より下方に位置し、前記内管の下端が前記中間管の中央付近に位置し、前記三重管の上端において前記内管のみが開放され、かつ前記三重管の下端において前記中間管と前記外管で形成される環状空間が開放され、前記環状空間内に前記メタノール合成触媒を充填した反応器を用いてなされることを特徴とする請求項 1 記載のメタノールの製造方法。

【請求項 5】 前記メタノール合成触媒は、Cu、Zn、Al、Ga および M (アルカリ土類金属元素および希土類元素から選ばれる少なくとも 1 つの元素) を含む酸化物からなり、前記 Cu、Zn、Al、Ga および M が原子比にて Cu : Zn : Al : Ga : M = 100 : 10 ~ 200 : 1 ~ 20 : 1 ~ 20 : 0.1 ~ 20 の割合で配合された組成を有することを特徴とする請求項 1 記載のメタノールの製造方法。

【請求項 6】 供給すべき前記二酸化炭素は、前記改質器を加熱するための燃焼ガスおよび蒸気発生用ボイラの燃焼ガスのうちの少なくとも一方から回収した二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか記

載のメタノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノールの製造方法に関し、特に二酸化炭素を利用してメタノールの増産化等を図ったメタノールの製造方法に係わる。

【0002】

【従来の技術】本発明はメタノールの製造方法に関し、特に二酸化炭素を利用してメタノールの増産化等を図ったメタノールの製造方法に係わる。

【0003】特開平 1-180841 号公報には、以下に説明する工程により天然ガス等の炭化水素からメタノール (CH₃OH) を製造する方法が開示されている。

【0004】(合成ガス生成工程) まず、改質器においてガス状炭化水素または液状の炭化水素を気化したガス状炭化水素と水蒸気とをニッケル系触媒下、所定の温度にて反応させ、水素 (H₂)、一酸化炭素 (CO) 及び二酸化炭素 (CO₂) を主成分とする合成ガスを生成する。

【0005】前記炭化水素は、前記改質器の上流側に配置された加湿器で水蒸気が添加され、さらにボイラ等で作られた過熱水蒸気が供給され、炭化水素および水蒸気を含むガスとして前記改質器に導入される。

【0006】前記水蒸気改質反応は、吸熱反応であるため、前記改質器は合成ガスの生成過程で外部から加熱される。

【0007】(粗メタノール合成工程) メタノール合成触媒上で前記合成ガスを所定の圧力、温度で一酸化炭素と水素または二酸化炭素と水素とを反応させて粗メタノールを合成する。

【0008】(蒸留工程) 前記合成工程で回収した液状の粗メタノールを 1 塔又は 2 塔以上の蒸留塔で蒸留して、メタノールよりも沸点の低い有機化合物 (以下、低沸点有機化合物という)、有機酸及びメタノールよりも沸点の高い有機化合物 (以下、高沸点有機化合物という) を含む廃水と、精製メタノールとに分離する。

【0009】前述した各工程を経ることによりメタノールを製造する。

【0010】ところで、最近、地球温暖化対策の一つとして、工場からの二酸化炭素 (CO₂) 排出量を削減する必要性が高まっている。

【0011】前記炭化水素のような天然ガスからメタノールを製造するプラントでは、前記改質器において水蒸気改質触媒が充填された反応管を燃焼ガスで周囲から加熱することにより、一酸化炭素と水素の反応 (吸熱反応) に必要な熱を供給している。また、プラント内で消費する高圧の蒸気を必要量補うために、蒸気発生用のボイラも使用している。このため、改質器や蒸気発生用ボイラからの燃焼排ガス中には多くの二酸化炭素が含まれており、今後、二酸化炭素排出税の導入や二酸化炭素

排出規制が開始された場合にはプラントの経済性が低下する可能性がある。

【0012】一方、天然ガスからメタノールを製造方法においては、水蒸気改質反応で生成する合成ガス中の水素濃度が合成ガス中の一酸化炭素と二酸化炭素と反応させてメタノールの合成するために必要とする濃度の約 1.5 倍となる。このため、メタノールの合成工程では合成反応器の反応効率を向上させる目的で、合成されたメタノールを分離した後の未反応ガスを合成反応器に循環するとともに、未反応ガスの一部を系外に流出させて過剰な水素を放出している。また、未反応ガスの循環量は前記合成反応器内に充填された触媒層での反応時の発熱速度を緩和できるような値に設定されている。

【0013】このようなことから、“INCREASED PRODUCTION FROM EXISTING METHANOL PLANTS” BY A. English, I. A. Forbes, M. N. Islam, J. D. Korchnak PRESENTED TO: WORLD METHANOL CONFERENCE DECEMBER 2-4, 1991 HYATT REGENCY HOTEL VANCOUVER, BC, CANADA, p.1-p12の文献における図5には、合成ガス中の過剰な水素を有効利用するために改質器で生成された合成ガスをメタノール合成反応器に送る流路中に二酸化炭素を供給することが開示されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、二酸化炭素を多く含む合成ガスを粗メタノール合成工程の反応器に供給すると、その反応器内に充填されたメタノール合成触媒の活性が低下する恐れがある。

【0015】本発明は、メタノール合成工程でのメタノール合成触媒の活性低下を招くことなく、改質器で生成されるガス中の過剰な水素を有効に利用してメタノールの増産化を図るとともに、二酸化炭素を有効利用して二酸化炭素の排出を低減でき、かつ改質器に供給する水蒸気量を低減することが可能なメタノールの製造方法を提供しようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明に係るメタノールの製造方法は、改質器に炭化水素を主成分とする原料ガスを加湿器を通して供給するとともに水蒸気を供給し、前記炭化水素と前記水蒸気とを反応させて水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を主成分とする合成ガスを生成する合成ガス生成工程と、メタノール合成触媒上で前記合成ガスを反応させて粗メタノールを合成する粗メタノール合成工程と、前記合成工程から回収された液状の粗メタノールを蒸留して低沸点有機化合物及び高沸点有機化合物を含む廃水と精製メタノールとに分離する蒸留工程とを具備し、前記加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に二酸化炭素を供給することを特徴とするものである。

【0017】本発明に係るメタノールの製造方法において、前記加湿器は、第1段加湿器と、この第1段加湿器

の下流側で前記改質器の上流側の間に配置された第2段加湿器とからなり、前記第1段加湿器の循環水流路に前記蒸留工程で回収した廃水を供給し、前記第1段加湿器の上流側の流路に炭化水素を主成分とする原料ガスおよび二酸化炭素を供給することを許容する。

【0018】前記第1段、第2段の加湿器間の流路および前記第2段加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方にさらに二酸化炭素を供給することを許容する。

【0019】本発明に係るメタノールの製造方法において、供給すべき前記二酸化炭素は前記改質器を加熱するための燃焼ガスおよび蒸気発生用ボイラの燃焼排ガスのうちの少なくとも一方から回収した二酸化炭素であることが好ましい。

【0020】本発明に係るメタノールの製造方法において、前記粗メタノール合成工程は2枚の隔離板で上下に合成ガス供給室、冷却媒体流通室およびメタノール含有ガス滞留室の3つの室に区画された反応器と、前記2枚の隔離板を貫通して支持され、外管、中間管および内管を同心円状に配列した三重管とを備え、前記中間管の上端が前記外管の上端より下方に位置し、前記内管の下端が前記中間管の中央付近に位置し、前記三重管の上端において前記内管のみが開放され、かつ前記三重管の下端において前記中間管と前記外管で形成される環状空間が開放され、前記環状空間内に前記メタノール合成触媒を充填した反応装置を用いてなされることが好ましい。

【0021】本発明に係るメタノールの製造方法において、前記メタノール合成触媒はCu, Zn, Al, GaおよびM（アルカリ土類金属元素および希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素）を含む酸化物からなり、前記Cu, Zn, Al, GaおよびMが原子比にてCu:Zn:Al:Ga:M=100:10~200:1~20:1~20:0.1~20の割合で配合された組成を有することが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るメタノールの製造方法を図面を参照して詳細に説明する。

【0023】（第1の実施形態）図1は、この第1の実施態様に用いられるメタノールの製造工程を示すフロー図である。

【0024】このメタノールの製造方法は図1中の1で示される合成ガス生成工程、図1中の2で示されるメタノール合成工程および図1中の3で示される蒸留工程とを備える。

【0025】（1）合成ガス生成工程

まず、天然ガスのような炭化水素を主成分とする原料ガスは脱硫装置に供給し、ここで前記原料ガス中に含まれる微量の硫黄化合物を除去する脱硫がなされる。脱硫後の原料ガスは加湿器に導入され、ここで例えば150~250℃にてほぼ飽和圧力まで水蒸気が添加される。

10

20

30

40

50

【0026】加湿された原料ガスは、さらにボイラ等で作られた過熱水蒸気が供給された後、改質器に導入される。なお、改質器に導入されるガス中の水蒸気の量は原料ガスの体積流量のほぼ2倍から3倍にすることが好ましい。

【0027】前記改質器に導入された原料ガスは、その改質器に充填された例えばニッケル系触媒の下、800～1000℃にて前記原料ガスと共に導入した水蒸気で改質されて、水素（ H_2 ）、一酸化炭素（CO）及び二酸化炭素（ CO_2 ）を主成分とする合成ガスを生成する。

【0028】なお、前記水蒸気改質反応は吸熱反応である。このため、改質器を前記触媒が充填された反応管とこの反応管の外周を包囲する燃焼器とで構成し、前記燃焼器に燃料ガスと空気を供給して燃焼させ、前記反応管内を例えば700～900℃まで加熱し、反応熱を供給することにより効率的な水蒸気改質反応を行なう。

【0029】前記合成ガス生成工程において、前記水蒸気を作るためのボイラで発生した燃焼排ガスおよび前記燃焼器で発生した燃焼排ガスの中の二酸化炭素は、回収され、後述する加湿器の上流側、下流側の少なくとも一方に供給するために利用される。前記燃焼排ガスからの二酸化炭素回収方法は、通常のアミン吸収液を用いた化学吸収法が利用されるが、効率よく二酸化炭素を回収できる方法であれば特に限定されるものではない。

【0030】（2）粗メタノール合成工程

前記合成ガスは、図1の合成ガス生成工程1からメタノール合成工程2に送られる。この時、前記合成ガスに保有する熱は、例えば廃熱ボイラ、加湿器または熱交換器により回収されてほぼ常温まで冷却される。この熱回収過程での合成ガスの温度低下に伴って、その合成ガスに含まれる水蒸気が凝縮し、凝縮水として回収される。この凝縮水は、例えば加湿器での加湿用水、ボイラ用供給水等として利用される。

【0031】常温まで冷却された合成ガスは、圧縮機で例えば50～150気圧まで昇圧され、さらに例えば200～300℃に予熱され、メタノール合成触媒が充填された反応器へ供給される。この反応器では、次の式

（1）、（2）に示す反応がなされてメタノールが合成される。

【0032】



また、副反応によってジメチルエーテル及びエタノール等の不純物を生成する。これらの不純物及び水は、前記メタノールと共に液状の粗メタノール中に含まれる。

【0033】前記メタノール合成触媒としては、例えば銅系触媒が用いられる。特に、高濃度の二酸化炭素雰囲気中で高い耐久性を有するCu、Zn、Al、GaおよびM（アルカリ土類金属元素および希土類元素から選ば

れる少なくとも1つの元素）を含む酸化物からなり、前記Cu、Zn、Al、GaおよびMが原子比にてCu：Zn：Al：Ga：M＝100：10～200：1～200：1～20：0.1～20の割合で配合された組成を有する触媒が好ましい。

【0034】（3）蒸留工程

前記液状の粗メタノールは、図1に示すメタノール合成工程2から蒸留工程3の例えば蒸留塔へ送られ、蒸留されて精製メタノールと副生成物である低沸点有機化合物および高沸点有機化合物を含む廃水に分離される。廃水中的副生成物は、系外へ排出される。

【0035】本発明は、前述したメタノールの製造において例えばボイラや改質器の燃焼器により排出された燃焼排ガスから二酸化炭素を回収し、この二酸化炭素を圧縮機で所定の圧力に昇圧した後、前記加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に供給する。

【0036】なお、前記供給すべき二酸化炭素はメタノールの製造工程中で回収される二酸化炭素に限らず、他の工場等で廃棄していた二酸化炭素を用いることもできる。すなわち、従来工場等から廃棄していた二酸化炭素を、本発明によるメタノール製造方法の原料として有効活用することにより、大気に排出する二酸化炭素の量を低減でき、地球温暖化の防止に寄与できる。

【0037】以上説明した第1の実施形態によれば、加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に二酸化炭素を供給することによって、前記加湿器に炭化水素を主成分とする原料ガスを供給して前記原料ガスを加湿する際、その加湿ガスを前記二酸化炭素の供給量に相当する量、増大できる。その結果、前記二酸化炭素を含む加湿された原料ガスを前記改質器に供給できるため、前記加湿された原料ガスに別途供給されるボイラ等で作られた過熱水蒸気の量を削減できる。したがって、メタノールを製造するためのランニングコストを低減することができる。

【0038】特に、加湿器の上流側の流路に二酸化炭素を炭化水素を主成分とする原料ガスとともに供給することによって、前記加湿器を流通する間に、前記原料ガスのみならず二酸化炭素も加湿される。その結果、加湿された原料ガスおよび二酸化炭素の混合ガスを前記改質器に供給できるため、前記加湿された原料ガスに別途供給されるボイラ等で作られた過熱水蒸気の量をより一層削減できる。したがって、メタノールを製造するためのランニングコストをさらに低減することが可能になる。

【0039】また、二酸化炭素を加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に供給することによって、炭化水素を主成分とする原料ガス、二酸化炭素および水蒸気を改質器に供給できる。このため、この改質器において前述した水素（ H_2 ）、一酸化炭素（CO）及び二酸化炭素（C

10

20

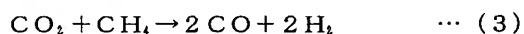
30

40

50

O₂) を主成分とする合成ガスを生成できる他に、前記二酸化炭素と前記原料ガス、例えばメタンガスとが下記式 (3) に従って反応して一酸化炭素と水素とを生成できる。

【0040】



したがって、改質器で生成された合成ガス中の二酸化炭素量は従来のように改質器で生成した合成ガスに二酸化炭素を供給する場合に比べて低減できる。その結果、前記改質器から二酸化炭素含有量の少ない合成ガスをメタノール合成工程に移送できるため、このメタノール合成工程で用いるメタノール合成触媒が高濃度の二酸化炭素の雰囲気

に曝されてその活性が低下するのを防止できる。

【0041】さらに、前記加湿器の上流側の流路および前記加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方に供給する二酸化炭素として、ボイラや改質器の燃焼器により排出された燃焼排ガスから回収された二酸化炭素を利用することによって、メタノールの製造により排出される二酸化炭素量を低減できる。その結果、二酸化炭素排出税の導入や二酸化炭素の排出規制が開始された場合、メタノール製造プラントの経済性を向上できる。

【0042】(第2の実施形態) 前述した図1に示すメタノール製造のフロー図において、加湿器は第1段加湿器と、この第1段加湿器の下流側で改質器の上流側の間に配置された第2段加湿器とから構成する。この第1段加湿器の循環水流路に蒸留工程で回収した廃水を供給する。前記第1段加湿器の上流側から炭化水素を主成分とする原料ガスおよび二酸化炭素の混合ガスをその第1段加湿器の頂部に供給する。

【0043】なお、前記第1段、第2段の加湿器を接続するための流路および前記第2段加湿器と前記改質器の間の流路のうちの少なくとも一方にさらに二酸化炭素を供給することを許容する。

【0044】このような第2の実施形態によれば、第1段、第2段の加湿器を用いることによって、十分に加湿された混合ガスを改質器に供給できるため、前述した第1の実施形態に比べてよりプロセス水蒸気量を低減できる。

【0045】前記第1段加湿器の頂部に原料ガスと二酸化炭素の混合ガスを供給することによって、前記混合ガスは前記第1段加湿器頂部の充填層で循環水流路から供給される水と断熱的に接触し、加湿される。この際、前記循環水流路に蒸留工程で回収した廃水を供給することによって、廃水中のアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩が前記混合ガス中の二酸化炭素により中和される。その結果、廃水のpHをアルカリ側から中性側または酸性側に移行できる。したがって、蒸留工程で回収した廃水を第1段加湿器の循環水流路に供給しても、前記第1段

加湿器でのアルカリによる腐食を防止できるため、前記廃水を有効に利用できる。

【0046】

【実施例】以下、好ましい実施例を詳細に説明する。

【0047】(実施例1) この実施例1では、前述した第1の実施形態のメタノールの製造を図2に示すメタノール製造プラントを参照してより具体的に説明する。

【0048】図2の10は、一段式の熱交換型加湿器である。この加湿器10は、頂部側から下方に向けて充填層11および濡れ壁方式でガスと水を接触させるチューブ12が順次配置されている。前記加湿器10底部から水を循環水流路13を経由して前記加湿器10の頂部に循環させるポンプ14は、前記加湿器10の下方に配置されている。

【0049】改質器20は、前記加湿器10の下流側に配置され、流路30₁を通して前記加湿器10に接続されている。この改質器20は、水蒸気改質用反応管21と、この反応管21の周囲に配置され、予熱部22を有する燃焼器23とを備えている。前記反応管21内には、例えばニッケル系触媒が充填されている。なお、前記流路30₁は前記予熱部22を経由して前記反応管21に接続されている。二酸化炭素回収装置24は前記予熱部22に流路30₂を通して接続されている。

【0050】メタノール合成用反応装置40は、前記改質器20の下流側に配置され、流路30₃を通して前記改質器20に接続されている。この反応装置40は、予熱器41と、この予熱器41からの合成ガスが循環流路42を通して供給されるメタノール合成用反応器43を備えている。この反応器43内には、メタノール合成触媒、例えばCu、Zn、Al、GaおよびM(アルカリ土類金属元素および希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素)を含む酸化物からなり、前記Cu、Zn、Al、GaおよびMが原子比にてCu:Zn:Al:Ga:M=100:10~200:1~20:1~20:0.1~20の割合で配合された組成を有する触媒が充填されている。熱交換器51、熱回収器52および第1圧縮機53は、前記流路30₃に前記改質器20側から前記予熱器41に向けて順次介在されている。前記熱交換器51と前記熱回収器52との間の前記流路30₃部分は、前記加湿器10の前記チューブ12を経由する。

【0051】第1蒸留塔60₁は、前記メタノール合成用反応装置40の下流側に配置され、流路30₄を通して前記メタノール合成用反応装置40に接続されている。第1コンデンサ61₁は、前記第1蒸留塔60₁の頂部付近に循環流路62₁を通して接続されている。なお、前記流路30₄はその一端が前記反応器43底部に接続されている。前記予熱器41、冷却器71、気液分離器72および粗メタノール予熱器73は、前記流路30₄に前記メタノール合成用反応装置40の反応器43側から第1蒸留塔60₁に向けて順次介在されている。

前記気液分離器 7 2 は、ガス循環流路 7 4 を通して前記予熱器 4 1 入口の前記流路 3 0₃ に接続されている。ガス圧縮機 7 5 は、前記ガス循環流路 7 4 に介装されている。

【0052】第 2 蒸留塔 6 0₂ は、前記第 1 蒸留塔 6 0₁ の下流側に配置され、流路 3 0₅ を通して前記第 1 蒸留塔 6 0₁ に接続されている。第 2 コンデンサ 6 1₂ は、前記第 2 蒸留塔 6 0₂ の頂部付近に循環流路 6 2₂ を通して接続されている。

【0053】前記メタノール合成用反応装置の反応器は、例えば以下に説明する図 3 に示す三重管を内蔵する構造を有することが好ましい。

【0054】図 3 の反応器本体 1 0 1 は、2 枚の隔離板 1 0 2、1 0 3 により上下に合成ガス供給室 1 0 4、冷却媒体流通室 1 0 5 およびメタノール含有ガス滞留室 1 0 6 の 3 つの室に区画されている。外管 1 0 7、中間管 1 0 8 および内管 1 0 9 を同心円状に配列した複数、例えば 2 本の三重管 1 1 0 は、前記 2 枚の隔離板 1 0 2、1 0 3 を貫通して支持されている。前記内管 1 0 9 と中間管 1 0 8 の間には、内側環状空間 1 1 1 が形成され、前記中間管 1 0 8 と外管 1 0 7 の間には外側環状空間 1 1 2 が形成されている。前記中間管 1 0 8 の上端は、前記外管 1 0 7 の上端より下方に位置している。前記内管 1 0 9 の下端は、前記中間管 1 0 8 の中央付近に位置している。前記内管 1 0 9 の下端位置は、三重管 1 1 0 上端よりその三重管 1 1 0 長さの 1/10 ~ 2/3 の距離にすることが圧力損失の上昇を抑制し、かつ後述する触媒の内側からの冷却効果を得る上で好ましい。

【0055】前記三重管 1 1 0 の上端は、上部遮蔽板 1 1 3 により前記内管 1 0 9 のみが開放されるように塞がれている。前記三重管 1 1 0 の下端は、下部遮蔽板 1 1 4 により前記中間管 1 0 8 が塞がれ、前記外側環状空間 1 1 2 が開放されている。前記中間管 1 0 8 と前記外管 1 0 7 間の前記外側環状空間 1 1 2 内には、例えば粒状のメタノール合成触媒からなる触媒層 1 1 5 がその下端から上端付近に亘って充填されている。なお、前記外側環状空間 1 1 2 の下端には、前記粒状メタノール合成触媒の落下を防止するために図示しないメッシュ板または多孔質板が取り付けられている。

【0056】前記反応器本体 1 0 1 の上部には、前記合成ガスを合成ガス供給室 1 0 4 に供給するための供給口 1 1 6 が取り付けられ、この供給口 1 1 6 には前記循環流路 4 2 が接続されている。前記反応器本体 1 0 1 の下部には、前記三重管 1 1 0 で生成されたメタノールを含む生成ガスを排出するための排出口 1 1 7 が取り付けられ、この排出口 1 1 7 は前記流路 3 0₄ に接続されている。前記冷却媒体流通室 1 0 5 が位置する前記反応器本体 1 0 1 の側壁には冷却媒体の入口 1 1 8、出口 1 1 9 が取り付けられている。

【0057】次に、前述した図 2 に示すメタノール製造

プラントを参照してメタノールの製造方法を説明する。

【0058】脱硫後の予熱された炭化水素を主成分とする原料ガスは、流路 3 0₃ を通して前記熱交換型加湿器 1 0 頂部の充填層 1 1 に向けて供給する。同時に、前記二酸化炭素回収装置 2 4 で回収した二酸化炭素は流路 3 0₇ から圧縮機 2 5 に導入され、ここで昇圧される。昇圧された二酸化炭素は、流路 3 0₈ を通して前記流路 3 0₆ に供給され、前記原料ガスと混合されて前記流路 3 0₆ から前記加湿器 1 0 の頂部の充填層 1 1 に供給される。前記加湿器 1 0 の下方に配置したポンプ 1 4 を予め作動して前記加湿器 1 0 底部から水を循環水流路 1 3 を経由して前記加湿器 1 0 の頂部に循環させることにより、その頂部に供給された前記原料ガスと二酸化炭素の混合ガスを加湿する。すなわち、前記混合ガスは前記充填層 1 1 で循環水流路 1 3 から供給される水と接触し、加湿された後、前記チューブ 1 2 で後述する改質器 2 0 から流路 3 0₉ を通して供給された高温の合成ガスと熱交換されて加熱され、更に加湿される。なお、前記二酸化炭素回収装置 2 4 で二酸化炭素を回収した後のガスは流路 3 0₉ を通して大気へ放出される。

【0059】加湿された前記混合ガスは、流路 3 0₁ を通して前記改質器 2 0 の水蒸気改質用反応管 2 1 内に供給される。前記加湿された混合ガスは、前記流路 3 0₁ を流通する過程で必要量のプロセス水蒸気が流路 3 0₁₀ を通して添加された後、前記改質器 2 0 の対流部にある予熱部 2 2 を経て前記反応管 2 1 に供給される。前記改質器 2 0 の反応管 2 1 に供給された炭化水素を主成分とする原料ガス、水蒸気および二酸化炭素は、その反応管 2 1 内の触媒の存在下で主に炭化水素、例えばメタンが水蒸気改質され、一酸化炭素、二酸化炭素および水素を含む合成ガスに転換される。同時に二酸化炭素とメタンが反応して一酸化炭素および水素を含む合成ガスに転換される。

【0060】前記改質反応は、吸熱反応であるため、前記改質器 2 0 の燃焼器 2 3 で燃料ガスと空気を燃焼させて前記反応管 2 1 内を例えば 800 から 1000℃ に加熱する。燃焼排ガスは、予熱部 2 2、流路 3 0₂ を通して前記二酸化炭素回収装置 2 4 に供給され、ここで二酸化炭素が回収され、さらに前述したように加湿器 1 0 に供給される。

【0061】得られた合成ガスは、流路 3 0₃ を通して熱交換器 5 1 に供給され、ここで流路 3 0₁₁ を流通するボイラ水を加熱し、高圧の水蒸気を発生させた後、前記加湿器 1 0 のチューブ 1 2 の外側流路に供給される。ここで、前記合成ガスの熱の一部が回収され前記加湿器 1 0 の熱源として利用される。

【0062】前記チューブ 1 2 を出た合成ガスは、熱回収器 5 2 に供給されて、常温まで冷却される。この時、前記合成ガス中に含まれる水蒸気は凝縮水となりその一部が流路 3 0₁₂ を通して前記加湿器 1 0 の循環水流路 1

10

20

30

40

50

3に供給され、前記加湿器10に導入された前記原料ガスと二酸化炭素の混合ガスの加湿に利用される。他の凝縮水は、流路30₁₃を通して例えばプロセス用水として利用される。

【0063】凝縮水を分離した合成ガスは、流路30₃を通して第1圧縮機53に供給され、ここでメタノール合成反応に適した圧力（例えば50～150気圧）まで圧縮される。昇圧された合成ガスは、流路30₃を通してメタノール合成用反応装置40の予熱器41に供給され、ここでメタノール合成反応に適した温度（例えば200～300℃）まで予熱され、さらに循環流路42を通してメタノール合成触媒が充填された反応器43に供給される。なお、後述する気液分離器72で分離された未反応ガスはガス循環流路74を通して前記予熱器41手前の流路30₃部分に供給され、前記合成ガスと混合される。前記反応器43では、前記式(1)、(2)に示す反応がなされてメタノールが合成される。この反応器43には、前述した図3に示す三重管を内蔵する反応器を利用することが好ましい。

【0064】すなわち、前記合成ガスは図3に示す供給口116から反応器本体101の合成ガス供給室104に供給される。この供給室104内の合成ガスは、三重管110の内管109上端の入口を経て、その内管109の上方から下方に流れ、その下端出口から内管109と中間管108の間の内側環状空間111内に流入する。合成ガスは、さらに前記内側環状空間111を上方に流れ、中間管108と外管107間の外側環状空間112の上端からその外側環状空間112内に充填された触媒層115に流入する。合成ガスが前記触媒層115を流通する間に前記式(1)、(2)に示す反応がなされてメタノールが合成される。

【0065】前記メタノールの合成において、冷却媒体の入口118から例えばボイラ水のような冷却媒体を前記反応器本体101の冷却媒体流通室105に供給し、冷却媒体の出口119から排出することにより、前記触媒層115を外管107を通して冷却する。また、メタノールの反応に関与する反応部を三重管110により構成し、合成ガスを内管109および内側環状空間111を経由して触媒層115が充填された外側環状空間112の上端に流通させることによって、この合成ガスにより前記触媒層115を内側から冷却することができる。その結果、メタノール合成の反応に伴う発熱、この発熱による触媒の活性低下を効果的に抑制することができる。

【0066】特に、本発明のように改質器20に二酸化炭素を供給し、一酸化炭素の濃度が比較的高い合成ガスを利用すると、メタノールの合成反応速度が高くなり、それだけ発熱速度も大きくなって触媒の温度が上昇して活性低下を招く恐れがある。このような合成ガスの利用において、前述した三重管110を内蔵した反応器43

を用い、発熱反応時の温度上昇の激しい合成ガス入口の触媒層115部分を前述したように冷却媒体および合成ガスにより冷却することによって、長期間にわたって良好な触媒活性を維持することが可能になる。

【0067】なお、一酸化炭素濃度の高い合成ガスの利用において、前述した未反応ガスを合成ガスに循環させて合成ガス中の一酸化炭素濃度を低減することにより前記メタノール合成時の発熱速度を抑えることが可能である。

【0068】次いで、前記反応器43からの生成ガスは図2に示すように流路30₄を通して前記予熱器41および冷却器71にそれぞれ供給され、これら部材によりほぼ常温まで冷却される。この時、前記生成ガス中のメタノールと水はそのほとんどが凝縮し、液状となって気液分離器72に流入される。この気液分離器72では、液状の粗メタノールと未反応ガスとに分離される。

【0069】前記未反応ガスは、ガス循環流路74を通してガス圧縮機75に送られ、ここで昇圧された後ガス循環流路74を通して前記予熱器41入口の前記流路30₃に循環され、合成ガスとともに前記反応器43に供給される。未反応ガスの一部は、ページガスとして流路30₁₄を経て、例えば前記改質器20の燃料として利用される。

【0070】一方、粗メタノールは前記流路30₄に介在された粗メタノール予熱器73を経て第1蒸留塔60₁に供給される。必要に応じて、第1蒸留塔60₁には流路30₁₅を通して少量の水が供給される。低沸点有機化合物は、前記第1蒸留塔60₁の塔頂部において濃縮され、第1コンデンサ61₁で一部凝縮されて還流され、残部は溶解ガスと共に系外に排出される。前記第1蒸留塔60₁の底部は主にメタノール及び水となり、流路30₅を経て第2蒸留塔60₂に供給される。

【0071】前記第2蒸留塔60₂の塔頂部において、メタノール留分は第2コンデンサ61₂によって冷却されて凝縮を生じ、還流によってメタノールが高純度に精製されて、流路30₁₆から製品として系外に抜き出される。第2蒸留塔60₂の底部は主に水となり、少量の高沸点有機化合物、有機酸、及び装置より生じる微量の無機物が含まれる。この廃水は、第2蒸留塔60₂の底部から流路30₁₇を経て系外へ排出される。

【0072】以上、実施例1では改質器20の燃焼器23から排出された燃焼排ガスを二酸化炭素回収装置24に導入し、ここで回収した二酸化炭素を圧縮機25で圧縮した後、加湿器10の上流側において流路30₈を通して流路30₈に供給し、ここに供給された原料ガスと混合し、この混合ガスを前記加湿器10の頂部に供給する。このため、前記加湿器10に供給されるガス流量は二酸化炭素を混合しない場合に比べて増加できる。その結果、加湿器10での加湿量を増加させることができる。したがって、流路30₁₀から供給するプロセス水蒸

気量を削減できる。

【0073】例えば、二酸化炭素を原料ガス流量の30%程度添加すれば、加湿量もほぼ30%増加させることができる。この増加量だけプロセス水蒸気量を削減できる。

【0074】また、前記加湿器10の上流側の流路30₁に供給する二酸化炭素を改質器20の燃焼器23（および／または蒸気発生ボイラ）により排出される燃焼排ガスから回収された二酸化炭素を利用することによって、メタノールの製造により排出される二酸化炭素量を低減できる。その結果、二酸化炭素排出税の導入や二酸化炭素の排出規制が開始された場合、メタノール製造プラントの経済性を向上できる。

【0075】さらに、反応器43に充填される触媒としてCu、Zn、Al、GaおよびM（アルカリ土類金属元素および希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素）を含む酸化物からなり、前記Cu、Zn、Al、GaおよびMが原子比にてCu：Zn：Al：Ga：M＝100：10～200：1～20：1～20：0.1～20の割合で配合された組成を有する高濃度の二酸化炭素を含む合成ガスに対する耐久性の高い触媒を用いれば、触媒の活性劣化が抑制できる。その結果、触媒量を低減することが可能になる。

【0076】さらに、図3に示すような三重管110を内蔵した構造のメタノール合成用反応器43を用いることにより、触媒層の合成ガス入口の温度を低減できる。このため、前記合成ガス中の一酸化炭素濃度を低減する目的で気液分離器72で分離された未反応ガスを合成ガスが流通される流路30₃に循環させる際、その循環未反応ガス量を低減できる。その結果、循環動力を削減できる。

【0077】なお、前記実施例1では改質器20の燃焼器23で回収した二酸化炭素を圧縮した後、加湿器の上流側（流路30₁）に供給する場合について述べたが、これに限定されない。例えば、図2に示すように二酸化炭素を加湿器10の下流側の30₁に流路30_{1a}を通して供給しても実施例1とほぼ同様なプロセス水蒸気量の削減効果が得られる。

【0078】（実施例2）この実施例2では、前述した第2の実施形態のメタノールの製造を図4に示すメタノール製造プラントの要部を参照してより具体的に説明する。なお、図4において前述した図2と同様な部材は同符号を付して説明を省略する。

【0079】図4の10₁は、一段式の熱交換型の第1段加湿器である。この第1段加湿器10₁は、頂部側から下方に向けて充填層11₁および濡れ壁方式でガスと水を接触させるチューブ12₁が順次配置されている。前記第1段加湿器10₁底部から水を第1循環水流路13₁を経由して前記加湿器10₁の頂部に循環させる第1ポンプ14₁は、前記加湿器10₁の下方に配置されてい

る。第2蒸留塔から排出された廃水は、流路30₁₇を通して前記第1循環水流路13₁に供給される。

【0080】一段式の熱交換型の第2段加湿器10₂は、前記第1段加湿器10₁の下流側に配置され、流路30_{1a}により接続されている。この第2段加湿器10₂は、頂部側から下方に向けて充填層11₂および濡れ壁方式でガスと水を接触させるチューブ12₂が順次配置されている。なお、流路30_{1a}は一端が前記第1段加湿器のチューブ12₁下方の側壁に接続され、他端が前記第2段加湿器10₂の頂部に接続されている。前記第2段加湿器10₂底部から水を第2循環水流路13₂を経由して前記第2段加湿器10₂の頂部に循環させる第2ポンプ14₂は、前記第2段加湿器10₂の下方に配置されている。前記第2段加湿器10₂は、流路30₁を通してこの第2段加湿器10₂の下流側に配置される改質器に接続されている。また、前記改質器の合成ガスは流路30₃を通して前記第2段加湿器10₂のチューブ12₂に導入されて熱交換される。

【0081】このような図4に示すメタノールの製造プラントにおいて、前述した実施例1と同様に脱硫装置81で脱硫され、さらに予熱された炭化水素を主成分とする原料ガスは流路30₁を通して前記熱交換型の第1段加湿器10₁頂部の充填層11₁に向けて供給される。同時に、例えば二酸化炭素回収装置で回収し、圧縮機で昇圧された二酸化炭素は流路30_{1a}を通して前記流路30₁に供給され、前記二酸化炭素および前記原料ガスの混合ガスは前記流路30_{1a}から前記第1段加湿器10₁の頂部の充填層11₁に供給される。前記加湿器10₁の下方に配置した第1ポンプ14₁を予め作動して前記加湿器10₁底部から水を第1循環水流路13₁を経由して前記加湿器10₁の頂部に循環させるとともに、第2蒸留塔から排出された廃水を流路30₁₇を通して前記第1循環水流路13₁に供給する。このような水の循環により前記第1段加湿器10₁の頂部に供給された前記混合ガスは前記充填層11₁で第1循環水流路13₁から供給される水と接触し、さらにその下方のチューブ12₁内で水と接触して加湿される。この時、前記第1循環水流路13₁に供給された廃水中に含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩が前記混合ガス中の二酸化炭素により中和される。このため、蒸留工程で回収した廃水を第1段加湿器10₁の第1循環水流路13₁に供給しても、前記第1段加湿器10₁でのアルカリによる腐食を防止できる。

【0082】前記第1段加湿器10₁で加湿された混合ガスは、流路30_{1a}を通して第2段加湿器10₂頂部の充填層11₂に供給される。この第2段加湿器10₂の下方に配置した第2ポンプ14₂を予め作動して前記第2段加湿器10₂底部から水を第2循環水流路13₂を経由して前記第2段加湿器10₂の頂部に循環させることにより、その頂部に供給された前記混合ガスを加湿する。

すなわち、前記混合ガスは前記充填層 1 1₂ で第 2 循環水流路 1 3₂ から供給される水と接触し、加湿された後、前記チューブ 1 2₂ で改質器から流路 3 0₃ を通して供給された高温の合成ガスと熱交換されて加熱され、更に加湿される。なお、前記第 2 循環水流路 1 3₂ に実施例 1 で説明したように熱回収器で排出された凝縮水を流路 3 0₁₂ を通して供給してもよい。

【0083】前記第 2 段加湿器 1 0₂ で加湿された混合ガスは、流路 3 0₁ を通して改質器に供給され、前述した実施例 1 と同様に、合成ガスの生成、メタノールの合

成がなされ、蒸留塔を通して精製メタノールが回収される。

【0084】以上、実施例 2 では前記実施例 1 と同様な効果を得ることができることは勿論、第 1 段、第 2 段の加湿器 1 0₁、1 0₂ を用いることによって、十分に加湿された混合ガスを改質器に供給できるため、前述した実施例 1 に比べてよりプロセス水蒸気量を低減できる。

【0085】また、二酸化炭素を第 1 段加湿器 1 0₁ の上流側に供給することにより、第 1 循環水流路 1 3₁ に蒸留工程から排出されたアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩を含有する廃水を供給しても、その pH を低下させて中性側から酸性側へ移行できる。このため、第 1 段加湿器 1 0₁ でのアルカリによる腐食を防止することができ、前記廃水を有効利用できる。

【0086】なお、前記実施例 2 では二酸化炭素を第 1 段加湿器 1 0₁ の上流側に供給する場合について述べたが、これに限定されない。例えば、図 4 に示すように二酸化炭素をさらに流路 3 0₂₀ を通して前記第 1 段、第 2 段の加湿器 1 0₁、1 0₂ を接続する流路 3 0₁₀、または流路 3 0₂₁ を通して流路 3 0₁、つまり混合ガスを改質器に供給する流路 3 0₁、に供給してもよい。また、図 4 に示すように二酸化炭素をさらに流路 3 0₂₂ を通して蒸留廃水の流路 3 0₁₇ に直接供給してもよい。

【0087】このように二酸化炭素を第 1 段加湿器 1 0₁ の上流側に加えて特定の箇所に供給することによって、加湿される混合ガス流量を増大できるため、前述した実施例 1 に比べてより一層プロセス水蒸気量を低減することができる。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、メタノール合成工程でのメタノール合成触媒の活性低下を招くことなく、改質器で生成されるガス中の過剰な水素を有効に利用してメタノールの増産化を図るとともに、二酸化炭素を有効利用して二酸化炭素の排出を低減でき、かつ改質器に系外から供給する水蒸気量を低減することが可能なメタノールの製造方法を提供することができる。

【0089】また、加湿器を第 1 段、第 2 段の加湿器から構成し、蒸留廃水を原料ガスと二酸化炭素が供給される第 1 段加湿器の循環水に供給することによって、蒸留廃水の pH を中性側ないし酸性側に移行させ、前記蒸留廃水中のアルカリによる前記第 1 段加湿器の金属部材の腐食を防止して前記蒸留廃水を有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係わるメタノール製造工程を示すフロー図。

【図 2】本発明の実施例 1 におけるメタノール製造プラントの一例を示す概略図。

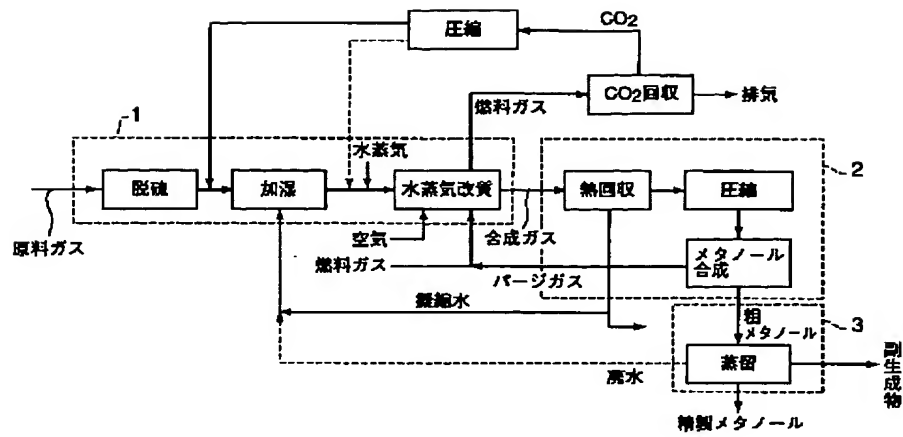
【図 3】図 2 のプラントに組込まれるメタノール合成のための反応器の一形態を示す断面図。

【図 4】本発明の実施例 2 におけるメタノール製造プラントの他の例を示す要部概略図。

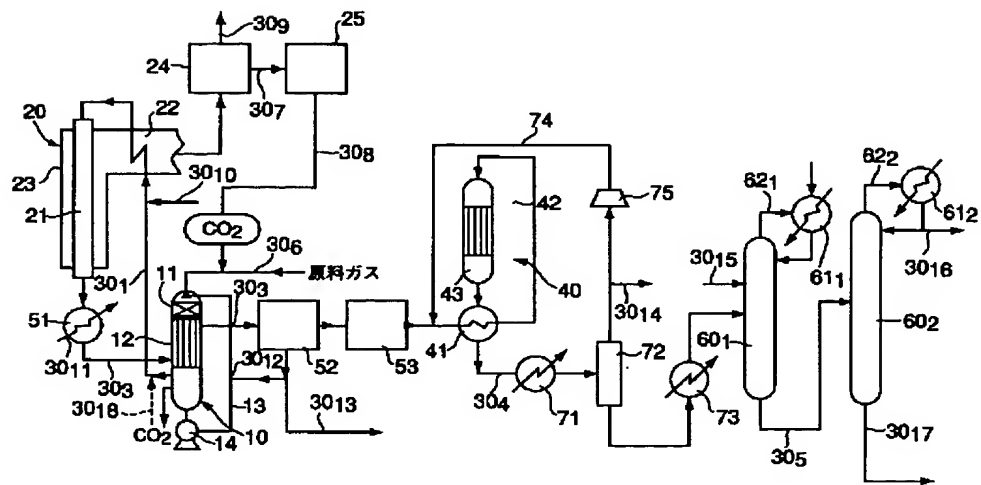
【符号の説明】

1 0、1 0₁、1 0₂…加湿器、
2 0…改質器、
2 4…二酸化炭素回収装置、
4 0…メタノール合成用反応装置、
4 3…反応器、
6 0₁、6 0₂…蒸留塔、
1 0 1…反応器本体、
1 0 7…外管、
1 0 8…中間管、
1 0 9…内管、
1 1 0…三重管。

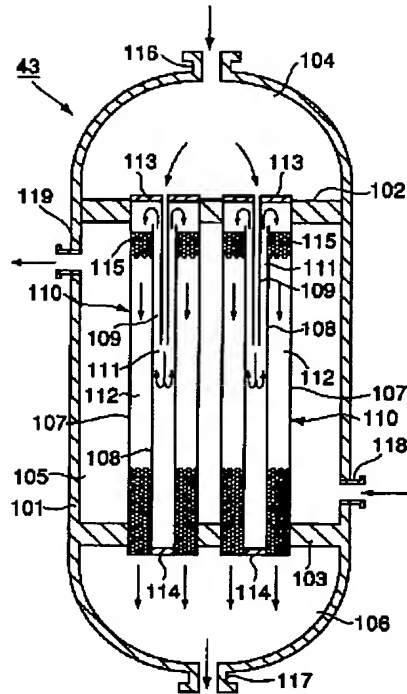
【図 1】



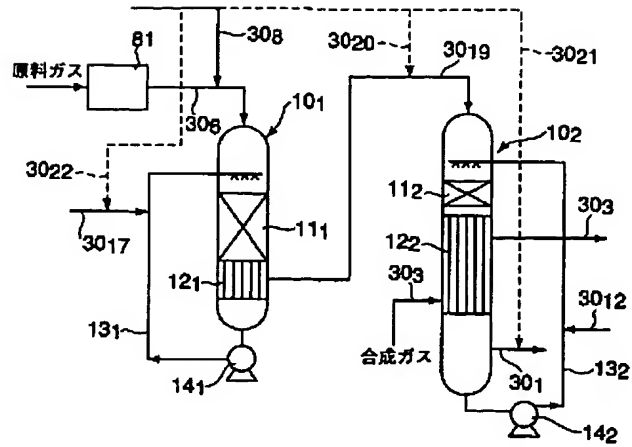
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
31/04		C07B 61/00	300
// C07B 61/00	300	B01J 23/82	X

(72) 発明者 大空 弘幸
 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 清木 義夫
 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
 三菱重工業株式会社広島研究所内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC29 AC41 AD11 BA05
 BA06 BA07 BA08 BA09 BD80
 BD81 BE40 BE41 BE60 FE11
 4H039 CA60 CL35